(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3635861号
(P3635861)
(45)発行日　平成17年4月6日(2005.4.6)　(24)登録日　平成17年1月14日(2005.1.14)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08L 67/00　C08L 67/00

請求項の数 5　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平9-130014
(22)出願日　平成9年5月20日(1997.5.20)
(65)公開番号　特開平10-316841
(43)公開日　平成10年12月2日(1998.12.2)
審査請求日　平成14年10月11日(2002.10.11)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(72)発明者　真壁　芳樹
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　北島　敦雄
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　井上　俊英
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内

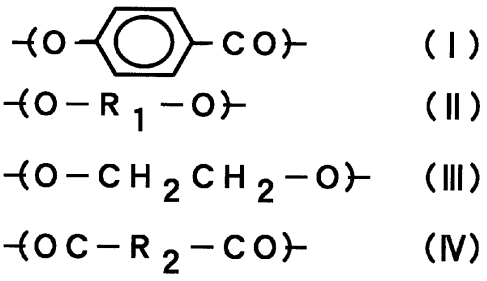
審査官　森川　聡

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）下記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)からなる液晶性ポリエステル５０重量％超９９．９９重量％以下（Ｂ）ノルボルネン（ビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン）、５－メチルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、６－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－シアノビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メチルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、９－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－シアノテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセンから選ばれた１種または２種以上のノルボルネン系単量体、または、該ノルボルネン系単量体と該ノルボルネン系単量体と共重合可能な単量体の開環重合体、付加重合体、および、これらの重合体の水素添加重合体から選ばれた熱可塑性ノルボルネン系樹脂０．０１重量％以上５０重量％未満からなる液晶性樹脂組成物。

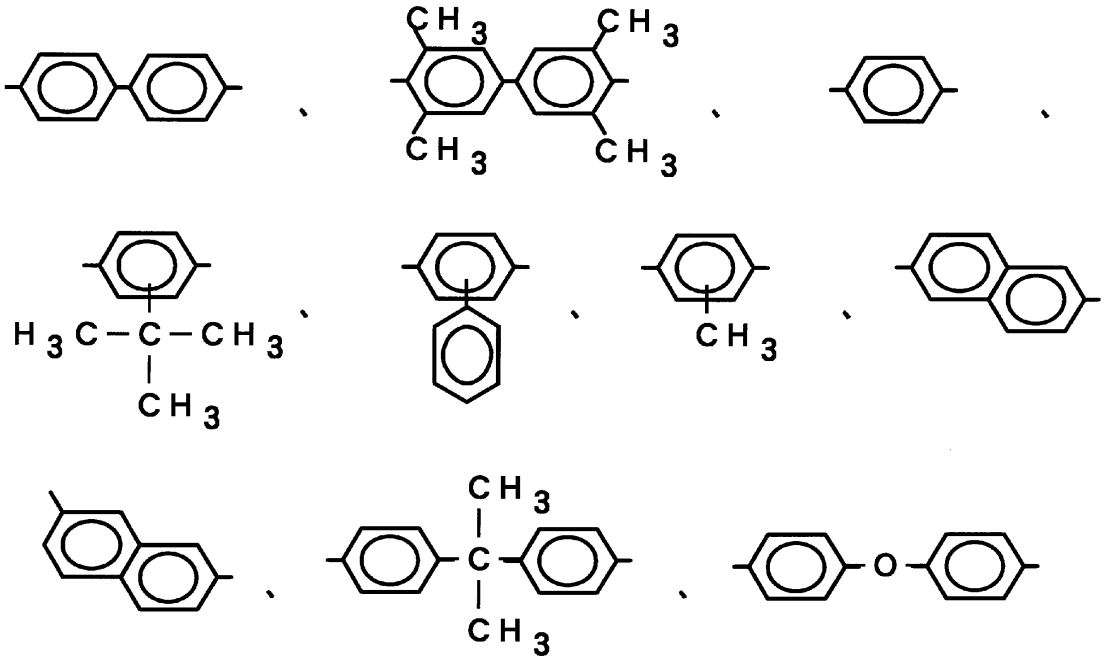
【化１】



(Ⅰ)
(Ⅱ)
(Ⅲ)
(Ⅳ)

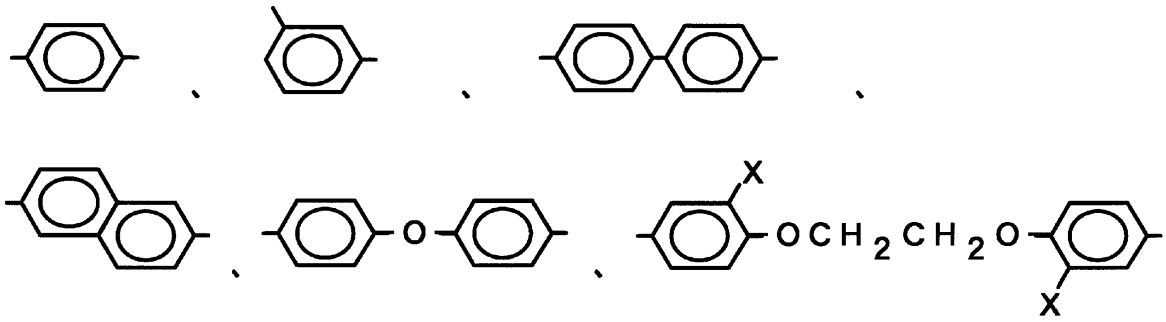
（ただし式中のR_1は

【化２】



から選ばれた１種以上の基を示し、R_2は

【化３】



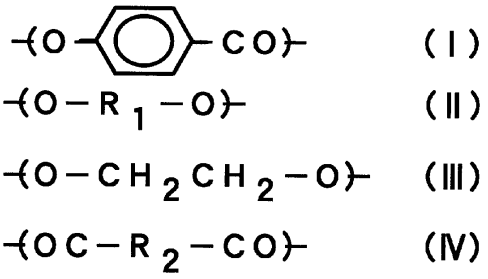
から選ばれた１種以上の基を示す。ただし式中Ｘは水素原子または塩素原子を示す。また構造単位(Ⅳ)は構造単位(II)と(III)の合計と実質的に等モルである。）

【請求項２】

液晶性ポリエステル（Ａ）が構造単位(I)、(II)、(III) および(Ⅳ)からなり、構造単位(I)と(II)の合計が構造単位(I)と(II)と(III)の合計の４０～９５モル％、構造単位(III)が構造単位(I)と(II)と(III)の合計の６０～５モル％であり、構造単位(I)／構造単位(II)のモル比[(I)／(II)]がが７５／２５～９５／５である液晶性ポリエステルである請求項１記載の液晶性樹脂組成物。

【請求項３】

液晶性ポリエステル（Ａ）の重量平均分子量が９００～６００００である請求項１または２記載の液晶性樹脂組成物。
【請求項４】
液晶性ポリエステル（Ａ）と熱可塑性ノルボルネン系樹脂（Ｂ）あわせて１００重量部に対して、さらに充填材１～３００重量部を含有せしめてなる請求項１～３いずれか１項記載の液晶性樹脂組成物。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか記載の液晶性組成物を成形してなるウエルド部を有する成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電気・電子部品、ＯＡ・ＡＶ部品、自動車部品、機械部品、ハウジング部品などとして有用なウエルド強度と靱性、離型性に優れ、かつ、異方性の小さい液晶性樹脂組成物に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマーが数多く開発されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする溶融時に光学異方性を示す液晶性樹脂が優れた流動性と機械物性を有する点で注目されている。しかしながら、液晶性樹脂は、ウエルド強度が低く、靱性も高くないため、成形品がウエルド部から破壊しやすいこと、流動方向と垂直方向での弾性率差が大きいため、部位によって剛性の差が大きいという欠点があった。また、液晶性樹脂はその優れた流動性から薄肉部品に多く用いられるため、成形時に金型から離型しにくいという問題があった。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上述の問題を解決し、ウエルド強度と靱性、離型性に優れ、かつ、異方性の小さい液晶性樹脂組成物を得ることを課題とする。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。
【０００５】
即ち、本発明は（１）（Ａ）液晶性樹脂５０重量％超９９．９９重量％以下（Ｂ）ノルボルネン（ビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン）、５－メチルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、６－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－シアノビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メチルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、９－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－シアノテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセンから選ばれた１種または２種以上のノルボルネン系単量体、または、該ノルボルネン系単量体と該ノルボルネン系単量体と共重合可能な単量体の開環重合体、付加重合体、および、これらの重合体の水素添加重合体から選ばれた熱可塑性ノルボルネン系樹脂０．０１重量％以上５０重量％未満からなる液晶性樹脂組成物、
【化４】



(I)

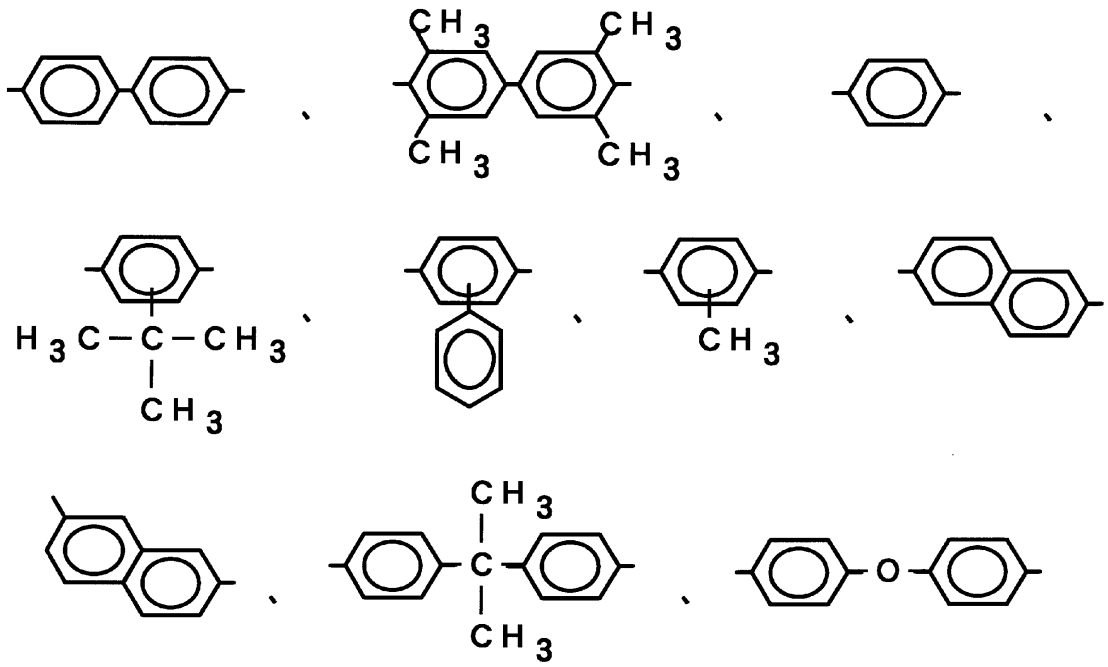
(II)

(III)

(IV)

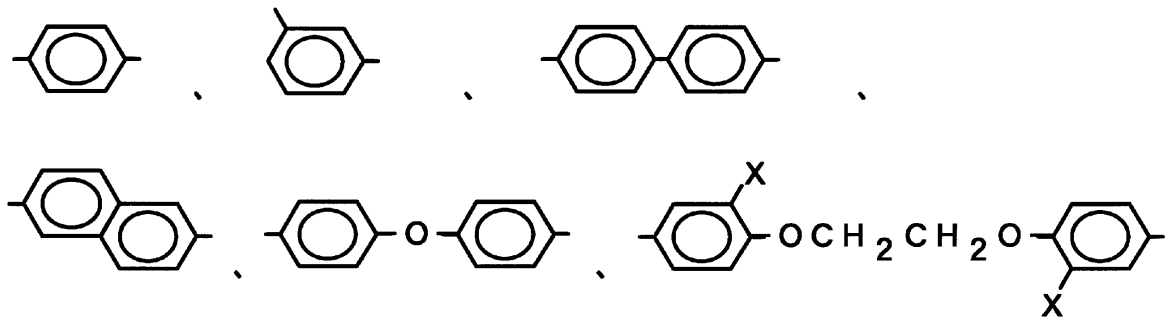
（ただし式中のR_1は

【化５】



から選ばれた１種以上の基を示し、R_2は

【化６】



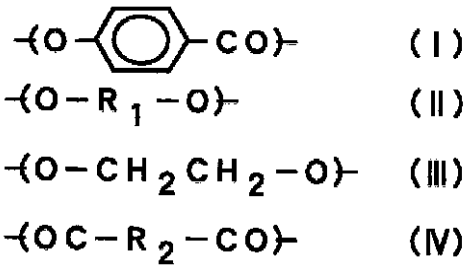
から選ばれた１種以上の基を示す。ただし式中Ｘは水素原子または塩素原子を示す。また構造単位(IV)は構造単位(II)と(III)の合計と実質的に等モルである。）

（２）液晶性ポリエステル（Ａ）が構造単位(I)、(II)、(III) および(IV)からなり、構造単位(I)と(II)の合計が構造単位(I)と(II)と(III)の合計の４０～９５モル％、構造単位(III) が構造単位(I)と(II)と(III)の合計の６０～５モル％であり、構造単位(I)／構造単位(II)のモル比[(I)／(II)]がが７５／２５～９５／５である液晶性ポリエステルである上記（１）記載の液晶性樹脂組成物、

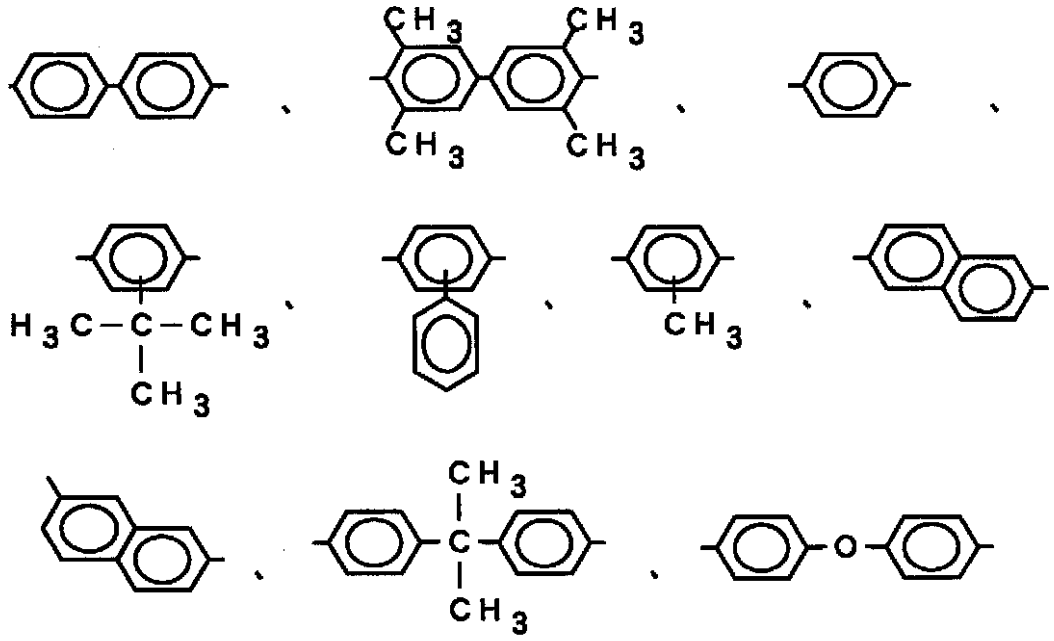
（３）液晶性ポリエステル（Ａ）の重量平均分子量が９００～６００００である上記（１）または（２）記載の液晶性樹脂組成物、

（４）液晶性ポリエステル（Ａ）と熱可塑性ノルボルネン系樹脂（Ｂ）あわせて１００重量部に対して、さらに充填材１～３００重量部を含有せしめてなる上記（１）～（３）い

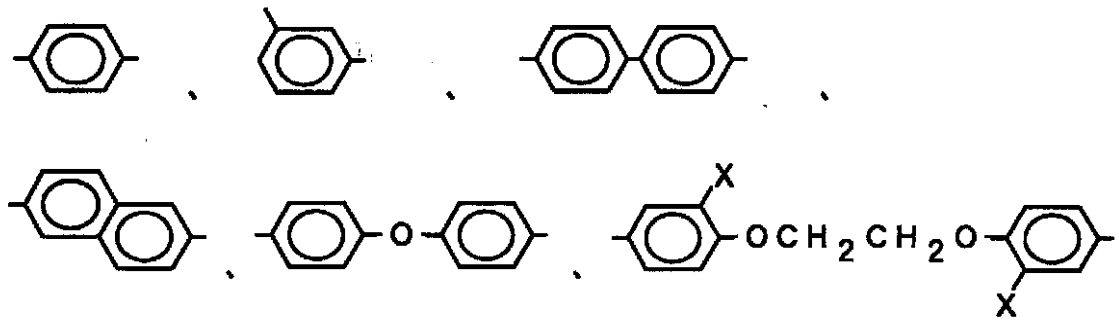
ずれか１項記載の液晶性樹脂組成物、
（５）上記（１）～（４）のいずれか記載の液晶性組成物を成形してなるウエルド部を有する成形品である。
【０００９】
【発明の実施の形態】
本発明で用いる液晶性ポリエステル（Ａ）としては、溶融時に異方性を形成し得るポリエステルであり、下記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)の構造単位からなるポリエステルである。
【００１０】
【化７】



（ただし式中のR_1は
【化８】



から選ばれた一種以上の基を示し、R_2は
【化９】



から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Ｘは水素原子または塩素原子を示す。）
なお、構造単位(II)および(III)の合計と構造単位(IV)は実質的に等モルであることが好ましい。

【００１１】

上記構造単位(I) はｐ－ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位であり、構造単位(II)は４，４′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′，５，５′－テトラメチル－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、ｔ－ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンおよび４，４′－ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位(III) はエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位(IV)はテレフタル酸、イソフタル酸、４，４′－ジフェニルジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－４，４′－ジカルボン酸、１，２－ビス（２－クロルフェノキシ）エタン－４，４′－ジカルボン酸および４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。これらのうちR_1が

【化１０】



であり、R_2が

【化１１】



であるものが特に好ましい。

【００１２】

本発明で使用する液晶性ポリエステルは、上記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなる共重合体であり、上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。

【００１４】

しかし、耐熱性、難燃性および機械的特性の点から上記構造単位(I)および(II)の合計は構造単位(I)、(II)、および(III)の合計に対して４０～９５モル％が好ましく、８０～９２モル％がより好ましい。また、構造単位(III)は構造単位(I)、(II)及び(III)の合計に対して６０～５モル％が好ましく、２０～８モル％がより好ましい。また、構造単位(I)／(II)のモル比［(I)／(II)］は耐熱性と流動性のバランスの点から好ましくは７５／２５～９５／５であり、より好ましくは７８／２２～９３／７である。また、構造単位(IV)は構造単位(II)および(III)の合計と実質的に等モルである。

【００１６】

上記好ましく用いることができる液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステルアミドは、上記構造単位(I) ～(IV)を構成する成分以外に３，３′－ジフェニルジカルボン酸、２，２′－ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノン、３，４’－ジヒドロキシビフェニル、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４′－ジヒドロキシベンゾフェノン、３，４′－ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびｍ－ヒドロキシ安息香酸、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびｐ－アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【００１７】
本発明における液晶性ポリエステルの製造方法は特に制限はなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。
【００１８】
例えば、上記好ましく用いられる液晶性ポリエステルの製造において、次の製造方法が好ましく挙げられる。
【００１９】
（１）ｐ－アセトキシ安息香酸、４，４′－ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびポリエチレンテレフタレ－トなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス（β－ヒドロキシエチル）テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス（β－ヒドロキシエチル）エステルから脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。
【００２０】
（２）ｐ－ヒドロキシ安息香酸、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、４，４′－ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、ポリエチレンテレフタレ－トなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス（β－ヒドロキシエチル）テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス（β－ヒドロキシエチル）エステルとを無水酢酸をヒドロキシ基のアシル化剤として存在させ、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。
【００２１】
これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸第１スズ、テトラブチルチタネート、三酸化アンチモンなどの液晶性樹脂の重縮合触媒として公知のものを使用することができる。
【００２２】
本発明において用いられる液晶性ポリエステルの溶融粘度は０．１～２，０００Ｐａ・ｓが好ましく、特に１～１，０００Ｐａ・ｓがより好ましい。
【００２３】
なお、この溶融粘度は融点（Ｔｍ）＋１０℃の条件で、ずり速度１，０００（１／秒）の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。
【００２４】
ここで、融点（Ｔｍ）とは示差熱量測定において、重合を完了したポリマを室温から２０℃／分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度（Ｔｍ１）の観測後、Ｔｍ１＋２０℃の温度で５分間保持した後、２０℃／分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度２０℃／分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度（Ｔｍ２）を指す。
【００２５】
本発明において用いられる液晶性ポリエステルは、重量平均分子量が８００～２００００が好ましく、特に９００～６００００が好ましく、さらに１０００～３００００が好ましい。分子量は、液晶性樹脂が可溶な溶媒を使用してＧＰＣ－ＬＳ（ゲル浸透クロマトグラフ－光散乱）法により測定することが可能である。
【００２６】
本発明の液晶性樹脂組成物において必要に応じて用いられるリン酸金属塩、亜リン酸金属塩、次亜リン酸金属塩としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩があり、具体的にはリン酸リチウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム、リン酸マンガン、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸バリウム、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸マンガン、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸バリウム、次亜リン酸アルミニウム、次亜リン酸マンガンなどが挙げられる。中でも、リン酸ナトリウム、リン酸

カリウム、リン酸カルシウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸カルシウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウムが好ましく、中でも次亜リン酸ナトリウムが特に好ましい。

【００２７】

本発明に用いられるリン酸金属塩、亜リン酸金属塩、次亜リン酸金属塩を配合する場合の配合量は、液晶性樹脂（Ａ）１００重量部に対して、通常、０．００１～１０重量部であり、好ましくは０．０１～３重量部、より好ましくは０．０２～１重量部である。

【００２８】

本発明に用いられるリン酸金属塩、亜リン酸金属塩、次亜リン酸金属塩から選ばれた少なくとも一つの化合物は液晶性樹脂（Ａ）を重合する段階で含有せしめてなることが色調改良、耐熱性向上をさせる上で有効である。

【００２９】

例えば、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、４，４′－ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、ポリエチレンテレフタレ－トなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス（β－ヒドロキシエチル）テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス（β－ヒドロキシエチル）エステルとを無水酢酸をヒドロキシ基のアシル化剤として存在させ、さらにリン酸金属塩、亜リン酸金属塩、次亜リン酸金属塩から選ばれた少なくとも一つの化合物を添加して脱酢酸重縮合反応によって液晶性樹脂（Ａ）を製造する方法が挙げられる。

【００３２】

本発明で用いる熱可塑性ノルボルネン系樹脂（Ｂ）とは、ノルボルネン（ビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン）、５－メチルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、６－メチル－５－メトキシカルボニルビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、５－シアノビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メチルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、９－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセン、８－シアノテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセンから選ばれた１種または２種以上のノルボルネン系単量体、または、該ノルボルネン系単量体と該ノルボルネン系単量体と共重合可能な単量体との開環重合体、付加重合体、または、これらの重合体の水素添加重合体である。

【００３３】

また、ノルボルネン系単量体と共重合可能な単量体としては、各種のオレフィンを挙げることができる。オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、スチレン、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリロニトリル、クロロプレン、アリルアルコール、アリルグリシジルエーテル、無水マレイン酸、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどが挙げられる。これらの単量体は１種または２種以上を共重合可能な単量体として用いることができる。

【００３４】

ノルボルネン系単量体、または、ノルボルネン系単量体とノルボルネン系単量体と共重合可能な単量体との開環重合、付加重合は公知の方法を使用できる。

【００３５】

開環重合としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などの白金族触媒の存在下、あるいは、塩化タングステン、塩化モリブデンなどの触媒とｎ－ブチルリチウ

ム、ジエチルアルミニウムクロライドなどの有機金属化合物の存在下に行うことができる。開環重合の場合、共重合できる単量体としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどのシクロオレフィンが挙げられる。

【００３６】

ノルボルネン系単量体、または、ノルボルネン系単量体とノルボルネン系単量体と共重合可能な単量体との開環重合体は、耐酸化安定性を向上するために、水素添加体とすることが望ましい。水素添加する方法は公知の方法を使用することができ、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、ニッケルなどの不均一系触媒存在下、常圧～２００気圧の水素ガス雰囲気下、室温～２００℃で行うことができる。

【００３７】

付加重合としては、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属錯体触媒とトリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ｎ－ブチルリチウムなどの有機金属化合物の存在下に行うことができる。付加重合の場合、共重合できる単量体としては、エチレン、プロピレンなどのα－オレフィンが挙げられる。

【００３８】

本発明で用いるノルボルネン系樹脂（Ｂ）はガラス転移温度は８０℃以上の熱可塑性環状オレフィン系樹脂が好ましい。特にガラス転移温度が１００℃以上のものが好ましく、より好ましくは１５０℃以上である。

【００３９】

本発明において用いられるノルボルネン系樹脂（Ｂ）は、重量平均分子量が２００００～４０００００が好ましく、５００００～３０００００が好ましい。分子量は、例えば、トルエン溶媒を使用してＧＰＣ－ＬＳ（ゲル浸透クロマトグラフ－光散乱）法により測定することが可能である。

【００４０】

本発明の液晶性樹脂組成物の液晶性ポリエステル（Ａ）とノルボルネン系樹脂（Ｂ）の組成比は、液晶性ポリエステル（Ａ）は５０重量％超９９．９９重量％以下であり、好ましくは７０重量％以上９９．９重量％以下、より好ましくは８０重量％以上９９．８重量％以下であり、ノルボルネン系樹脂（Ｂ）は０．０１重量％以上５０重量％未満であり、好ましくは０．１重量％以上３０重量％以下、より好ましくは０．２重量％以上２０重量％以下である。

【００４１】

本発明の液晶性樹脂組成物として用いる充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミック繊維、ボロン繊維、アスベスト繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、グラファイト、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラステナイト、酸化チタン、二硫化モリブデン等の繊維状（ウイスカーも含む）、粉状、粒状あるいは板状の有機、無機充填材が挙げられる。中でも、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、マイカ、タルクが好ましい。これらの充填剤についてはシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他の表面処理剤で処理されたものを用いてもよい。

【００４２】

本発明に充填材を用いる場合その配合量は、液晶性ポリエステル（Ａ）とノルボルネン系樹脂（Ｂ）あわせて１００重量部に対して、１～３００重量部であり、好ましくは５～２００重量部、より好ましくは１０～１００重量部である。

【００４３】

本発明に用いる難燃剤としては、有機臭素化物、有機燐化合物、赤燐等が挙げられる。

【００４４】

有機臭素化物としては通常難燃剤として使用される有機臭素化合物、特に臭素含量２０重量％以上のものが好ましい。具体例としてはヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエ

ン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、ヘキサブロモシクロデカン、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ビス（ペンタブロモフェノキシ）エタン、エチレン－ビス（テトラブロモフタルイミド）、テトラブロモビスフェノールＡなどの低分子量有機臭素化合物、臭素化ポリカーボネート（例えば臭素化ビスフェノールＡを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマーあるいはそのビスフェノールＡとの共重合物）、臭素化エポキシ化合物（例えば臭素化ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物や臭素化フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるものエポキシ化合物）、ポリ（臭素化ベンジルアクリレート）、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノールＡ、塩化シアヌルおよび臭素化フェノールの縮合物、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリα－メチルスチレンなどのハロゲン化されたポリマーやオリゴマーあるいは、これらの混合物が挙げられ、なかでもエチレンビス（テトラブロモフタルイミド）、臭素化エポキシオリゴマーまたはポリマー、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが好ましく、臭素化ポリスチレンが最も好ましく使用できる。なかでもジまたはトリ臭素化スチレンモノマを重合して製造されたポリ臭素化スチレンが好ましい。

【００４５】

有機燐化合物としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステルが挙げられる。中でも芳香族リン酸エステル化合物が好ましい。

【００４６】

赤燐としては、そのまま使用してもよいが、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物の皮膜で被覆したもの、パラフィンやワックス、フェノール系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系熱硬化性樹脂で被覆したもの、あるいは、酸化チタンと混合したものを好適に使用することができる。

【００４７】

本発明に難燃剤を用いる場合その配合量は、液晶性樹脂（Ａ）と熱可塑性ノルボルネン系樹脂（Ｂ）あわせて１００重量部に対して、０．０１～６０重量部であり、好ましくは０．０３～２０重量部、より好ましくは０．０５～１０重量部である。

【００４８】

この中で有機臭素化物、有機燐化合物を用いる場合、その配合量は５～６０重量部であることが好ましく、一方、赤燐を用いる場合の配合量は０．０１～２０重量部であることが好ましい。

【００４９】

本発明の液晶性樹脂組成物は物性向上のためにさらにエポキシ化合物を配合することができる。その構造は必ずしも限定されるものではない。これらエポキシ化合物のエポキシ基の数は２つ以上であることが好ましく、２つであることが最も好ましい。このエポキシ化合物とは、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル・エーテル類、グリシジルエステル類、エポキシ化イミド化合物、エポキシ基含有共重合体、エポキシシラン類などであり、これらのエポキシ化合物は、一種だけでなく二種以上を併用してもよい。

【００５０】

本発明にはその他の熱可塑性樹脂として、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン４６、芳香族ナイロン、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ＡＢＳ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレートなどを配合してもよい。

【００５１】

更に、本発明の液晶性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、酸化防

止剤および熱安定剤（例えば、ヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、ポリエチレンおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニトロシンなど）および顔料（たとえば、酸化チタン、硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤、結晶核剤、難燃剤などの通常の添加剤を添加して、所定の特性を付与することができる。

【００５２】

液晶性ポリエステル（Ａ）、ノルボルネン系樹脂（Ｂ）、および、併用する充填材などを配合する方法は溶融混練することが好ましく、溶融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、溶融混練して組成物とすることができる。

【００５３】

好ましい方法としては、二軸押出機を使用し、液晶性ポリエステル（Ａ）、ノルボルネン系樹脂（Ｂ）、熱可塑性樹脂、難燃剤、顔料等を元込にして溶融させたところに、充填材をサイドフィーダーにより供給し、混練する方法が挙げられる。

【００５４】

かくしてなる本発明の液晶性樹脂組成物は、優れた成形性を有し、通常の成形方法（射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、インジェクションプレス成形など）により、三次元成形品、シート、フィルム、繊維、容器、パイプなどに加工することができ、特に射出成形により得られた精密成形品に有効である。

【００５５】

また、本発明の液晶性樹脂組成物は優れたウエルド強度を有するため、ウエルド部を有する成形品にも有効である。

【００５６】

本発明の液晶性樹脂組成物は各種光学レンズ、ガラス代替材、各種ギヤー、各種ケース、センサー、ＬＥＤランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレー部品、ＦＤＤキャリッジ、ＦＤＤシャーシ、ＨＤＤ部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；ＶＴＲ部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ＩＣレギュレーター、ライトディヤー用ポテンショメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアーセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキバット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビュター、スタータースィッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハ

ーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスィッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの自動車・車両関連部品、その他各種用途に有用である。

【００５７】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳述するが、本発明の骨子は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【００５８】

参考例１（Ａ－１）

ｐ－ヒドロキシ安息香酸９９４重量部、４，４´－ジヒドロキシビフェニル１３４重量部、テレフタル酸１２０重量部、固有粘度が約０．６ｄｌ／ｇのポリエチレンテレフタレート２０８重量部、無水酢酸９４４重量部及び次亜リン酸ナトリウム３重量部を撹拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行った。液晶開始温度２９５℃、重量平均分子量約２６，０００の液晶性ポリエステルが得られた。

【００５９】

参考例２（Ａ－２）

ｐ－アセトキシ安息香酸１２９６重量部及び固有粘度が約０．６ｄｌ／ｇのポリエチレンテレフタレート３４６重量部を撹拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行った。液晶開始温度２５８℃、重量平均分子量約２８，０００の液晶性ポリエステルが得られた。

【００６０】

参考例３（Ａ－３）

ｐ－ヒドロキシ安息香酸９３２重量部、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸４２３重量部及び無水酢酸１０１１重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行った。液晶開始温度２６０℃、重量平均分子量約４５，０００の液晶性ポリエステルを得た。

【００６１】

参考例４（Ａ－４）

６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸１２７０重量部、ｐ－アミノフェノール２４６重量部、テレフタル酸３７４重量部及び無水酢酸１２６３重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行った。液晶開始温度２４０℃、重量平均分子量約４４，０００の液晶性ポリエステルアミドを得た。

【００６２】

実施例１～１１、比較例１～１８

表１、２に示す参考例で得た液晶性ポリエステル（Ａ）または液晶性ポリエステルアミドと熱可塑性ノルボルネン系樹脂（Ｂ）、充填材、難燃剤をＬ／Ｄ＝４５の３０ｍｍφ２軸押出機を用いて２９０～３４０℃の条件で溶融混練してペレットとした。熱風乾燥後、このペレットを住友ネスタール射出成形機プロマット４０／２５（住友重機械工業（株）製）に供し、シリンダー温度２９０～３４０℃、金型温度９０℃に設定し、以下に示す測定用テストピースを射出成形して得た。測定方法を以下に示す。

【００６３】

（１）ウエルド強度

上記の成形機を用いて、シリンダー温度２９０～３４０℃、金型温度９０℃、の条件で１．６ｍｍ厚のＡＳＴＭ１号ダンベルを両端にゲートのある金型を使用して成形し、ＡＳＴＭ　Ｄ７９０に従って引張強度を測定した。

【００６４】

（２）靱性

上記の成形機を用いて、６．４ｍｍ厚×１２ｍｍ巾の試験片を成形し、ＡＳＴＭ　Ｄ２５６に規定されているＶノッチを入れて測定した。

【００６５】
（３）離型性
上記ＡＳＴＭ１号ダンベルと同様の方法で縦２０ｍｍ×横２０ｍｍ×高さ２０ｍｍ×厚さ２０ｍｍの箱形試験片を成形し、そのときの離型力を測定した。
【００６６】
（４）異方性
上記の成形機を用いて、１辺に厚さ１ｍｍのフィルムゲートを有する縦７０ｍｍ×横７０ｍｍ×厚さ２ｍｍの角板を成形し、縦方向、横方向それぞれに巾１２ｍｍの試験片を切り出し、それぞれの曲げ弾性率をＡＳＴＭ　Ｄ７９０に従って測定し、縦方向、横方向の弾性率比を求めた。
【００６７】
なお、表１、２の熱可塑性ノルボルネン系樹脂（Ｂ）、充填材、難燃剤は下記の通り。
【００６８】
Ｂ－１：８－メチル－８－メトキシカルボニルテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］－３－ドデセンの開環重合体の水素添加重合体（水素添加率１００％）、重量平均分子量１８００００、ガラス転移温度１６５℃。
【００６９】
Ｂ－２：エチレン５０モル％とノルボルネン（ビシクロ［２．２．１］－２－ヘプテン）５０モル％のランダム付加共重合体、重量平均分子量２０００００、ガラス転移温度１２０℃。
【００７０】
Ｂ－３：ＡＰＬ６０１３（三井石油化学製エチレン／ノルボルネン系ランダム共重合体）、ガラス転移温度１２５℃
Ｂ－４：アートンＦ（日本合成ゴム製ノルボルネン系開環重合体の水素添加重合体）、ガラス転移温度１７０℃。
【００７１】
Ｃ－１：ガラス繊維（直径９μｍ、繊維長３ｍｍ）アミノシラン処理チョップドストランド
Ｃ－２：マイカ（粒径９μｍ）
Ｃ－３：ホウ酸アルミニウムウイスカー（四国化成製“アルボレックス”）
Ｄ－１：ポリ（ジブロモスチレン）（ＧＬＣ社製ＰＤＢＳ－８０）
Ｄ－２：赤燐（燐化学製“ノーバエクセル”１４０）
【表１】

表1

	液晶性樹脂		熱可塑性ノボルネン系樹脂		ウエルド強度	靭性	離型性	異方性
	(A)		(B)		ウエルド引張強度	Izod衝撃強度	離型力	曲げ弾性率比
	種類	(重量%)	種類	(重量%)	(MPa)	(J/m)	(N)	
実施例 1	A－1	90	B－1	10	51	720	23	2.5
実施例 2	A－1	90	B－2	10	47	660	26	2.7
実施例 3	A－1	90	B－3	10	49	690	25	2.7
実施例 4	A－1	90	B－4	10	54	760	18	2.3
実施例 5	A－1	70	B－4	30	56	810	10	1.5
実施例 6	A－1	99.5	B－4	0.5	45	650	28	4.0
比較例 1	A－1	100	－	－	35	600	81	4.3
比較例 2	A－2	90	B－4	10	48	700	26	2.7
比較例 3	A－2	100	－	－	32	550	88	4.5
比較例 4	A－3	90	B－4	10	40	630	45	3.1
比較例 5	A－3	100	－	－	25	500	103	5.1
比較例 6	A－4	90	B－4	10	33	500	76	3.9
比較例 7	A－4	100	－	－	20	410	120	5.5

【表2】

表２

	液晶性樹脂 (A) 種類	(A) (重量%)	熱可塑性ﾉﾙﾎﾞﾙﾈﾝ系樹脂 (B) 種類	(B) (重量%)	(A)+(B)あわせて100重量部に対して 充填材 種類	充填材 (重量部)	難燃剤 種類	難燃剤 (重量部)	ウエルド強度 ウエルド引張強度 (MPa)	靭性 Izod衝撃強度 (J/m)	離型性 離型力 (N)	異方性 曲げ弾性率比
実施例 7	A－1	90	B－4	10	C－1	43	—	—	72	135	10	1.8
比較例 8	A－1	100	—	—	C－1	43	—	—	54	90	65	2.5
比較例 9	A－2	90	B－4	10	C－1	43	—	—	65	120	21	2.2
比較例10	A－2	100	—	—	C－1	43	—	—	50	85	74	2.7
比較例11	A－3	90	B－4	10	C－1	43	—	—	57	110	40	2.3
比較例12	A－3	100	—	—	C－1	43	—	—	40	80	95	2.9
比較例13	A－4	90	B－4	10	C－1	43	—	—	45	70	66	3.0
比較例14	A－4	100	—	—	C－1	43	—	—	31	50	105	3.6
実施例 8	A－1	90	B－4	10	C－2	100	—	—	67	110	43	1.4
比較例15	A－1	100	—	—	C－2	100	—	—	50	80	103	2.1
実施例 9	A－1	90	B－4	10	C－3	25	—	—	73	150	8	2.0
比較例16	A－1	100	—	—	C－3	25	—	—	56	110	60	2.9
実施例10	A－1	70	B－4	30	C－1	43	D－1	5	71	140	9	1.7
比較例17	A－1	100	—	—	C－1	43	D－1	5	52	92	64	2.5
実施例11	A－1	70	B－4	30	C－1	43	D－2	0.5	75	140	10	1.8
比較例18	A－1	100	—	—	C－1	43	D－2	0.5	55	90	65	2.5

結果を表１、２に示す。表１、２の結果から液晶性ポリエステル（Ａ）に環状オレフィン

系樹脂（Ｂ）を配合した特定の液晶性樹脂組成物は、配合していないものと比較してウエルド強度と靱性、離型性に優れ、かつ、異方性の小さいことがわかる。

【００７２】

【発明の効果】

本発明の液晶性樹脂組成物は、ウエルド強度と靱性、離型性に優れ、かつ、異方性が小さいことから、これらの特徴を有する電気・電子関連機器、精密機械関連機器、ＯＡ・ＡＶ機器、自動車部品などその他各種用途に好適な材料である。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０７－２３３３１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 67/00